

FCI / JI 02 / 12404

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 NOV 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 2 年 9 月 3 0 日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-284662

[ST.10/C]:

[JP2002-284662]

出 願 人

Applicant(s):

テクノポリマー株式会社

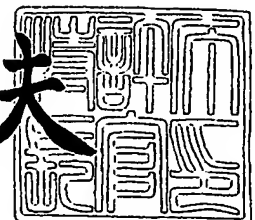
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3089861

【書類名】 特許願

【整理番号】 308209

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F255/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 磯田 伸治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 村木 博成

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 長原 直司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内

【氏名】 友野 博美

【特許出願人】

【識別番号】 396021575

【氏名又は名称】 テクノポリマー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087778

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸山 明夫

【電話番号】 052-859-1254

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002118

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム強化ビニル系樹脂、ゴム強化ビニル系樹脂の製造方法、ゴム強化ビニル系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(イ)成分10～90重量%、及び、下記の(ロ)成分90～10重量%（但し、(イ) + (ロ) = 100重量%）からなるゴム状共重合体(A) 5～80重量%の存在下に、ビニル系単量体(B) 95～20重量%（但し、(A) + (B) = 100重量%）を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂。

(イ) 成分；

エチレン／炭素数3～20の α -オレフィン／非共役ジエン=30～95／70～5／0～20（重量%）の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度（ML1+4 @ 125℃）が15以上のゴム状共重合体。

(ロ) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン=50～99／50～1／0～20（重量%）の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度（ML1+4 @ 125℃）が15未満のゴム状共重合体。

【請求項2】 下記の(イ)成分10～90重量%、及び、下記の(ロ)成分90～10重量%（但し、(イ) + (ロ) = 100重量%）からなるゴム状共重合体(A) 5～80重量%の存在下に、ビニル系単量体(B) 95～20重量%（但し、(A) + (B) = 100重量%）を重合して、ゴム強化ビニル系樹脂を製造する方法。

(イ) 成分；

エチレン／炭素数3～20の α -オレフィン／非共役ジエン=30～95／70～5／0～20（重量%）の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度（ML1+4 @ 125℃）が15以上のゴム状共重合体。

(ロ) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン=50～99／50～1／0～20（重量%）の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度（ML1+4

@125℃) が15未満のゴム状共重合体。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のゴム強化ビニル系樹脂と、他の熱可塑性樹脂とよりなるゴム強化ビニル系樹脂組成物であって、このゴム強化ビニル系樹脂組成物に占めるゴム状共重合体(A)の割合が5～70重量%であることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ムーニー粘度が異なる2種類の特定のエチレン- α -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物に関する。さらに詳しくは、成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温での耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

主鎖に実質的に不飽和結合を含まないEPM、EPDMを基体のゴム成分とし、これにスチレン、アクリロニトリルなどを共重合して得られるグラフト共重合体(AES樹脂)は、共役ジエン系ゴムを基体のゴム成分としたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、耐候性が格段に良いことが知られている。しかし、従来のAES樹脂より得られる成形品はその外観が悪く、また低温特性にも不満足な点がある。そこで、種々の改良がなされてきたが、ゴム成分中に α -オレフィンとしてプロピレンを用いているため、成形品の外観や低温特性を従来以上の水準に改良することは困難であった。

【0003】

一方、耐衝撃性が従来よりも優れたAES樹脂が望まれている。耐衝撃性を高めるには、製品中に含まれる基体のゴム成分の量を増加させるか、または硬質樹脂成分(マトリックス成分)の分子量を大きくする方法が考えられる。しかし、製品中に含まれる基体のゴム成分の量を増加させると、剛性が低下したり成形品

の外観が悪化するので、好ましくない。また、硬質樹脂成分の分子量を大きくする方法では、流動性が低下したり成形品の外観が悪くなる。このように、従来は、製品の耐衝撃性と他の物性とのバランスよくすることが困難であった。

成形品の外観を改良する方法が特開平 11-302339 号公報で提案されているが、ウエルド部の外観、フローマーク、ウエルド部の色分かれの不良現象について、更なる改良が求められている。

【特許文献 1】

特開平 11-302339 号公報。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、かかる状況に鑑み、上記欠点を改良することを目的として鋭意検討した結果、ムーニー粘度が異なる 2 種類の特定のエチレン- α -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物に関する。さらに詳しくは、成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温での耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の第 1 発明は、下記 [1] を提供する。

記：

[1] 下記の (イ) 成分 10~90 重量%、及び、下記の (ロ) 成分 90~10 重量% (但し、(イ) + (ロ) = 100 重量%) からなるゴム状共重合体 (A) 5~80 重量% の存在下に、ビニル系単量体 (B) 95~20 重量% (但し、(A) + (B) = 100 重量%) を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂。

(イ) 成分；

エチレン/炭素数 3~20 の α -オレフィン/非共役ジエン = 30~95/70~5/0~20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が 15 以上のゴム状共重合体。

(ロ) 成分;

エチレン/1-オクテン/非共役ジエン=50~99/50~1/0~20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が15未満のゴム状共重合体。

【0006】

さらに、本発明の第2発明は、下記[2]を提供する。

記:

[2] 下記の(イ)成分10~90重量%、及び、下記の(ロ)成分90~10重量% (但し、(イ)+(ロ)=100重量%) からなるゴム状共重合体(A) 5~80重量%の存在下に、ビニル系単量体(B) 95~20重量% (但し、(A)+(B)=100重量%) を重合して、ゴム強化ビニル系樹脂を製造する方法。

(イ) 成分;

エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=30~95/70~5/0~20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が15以上のゴム状共重合体。

(ロ) 成分;

エチレン/1-オクテン/非共役ジエン=50~99/50~1/0~20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が15未満のゴム状共重合体。

【0007】

さらに、本発明の第3発明は、下記[3]を提供する。

記:

[3] 前記[1]又は[2]に記載のゴム強化ビニル系樹脂と、他の熱可塑性樹脂とよりなるゴム強化ビニル系樹脂組成物であって、このゴム強化ビニル系樹脂組成物に占めるゴム状共重合体(A)の割合が5~70重量%であることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてゴム状共重合体(A)は、エチレン、 α -オレフィンおよび非共役ジエンによって構成される。本発明において α -オレフィンとは、炭素数が3~20の α -オレフィンをいう。 α -オレフィンの炭素数が20を超えると、共重合性が極端に低下するため、製品の樹脂より得られる成形品の表面外観を著しく悪化させるので、好ましくない。 α -オレフィンの炭素数の好ましい範囲は3~16であり、中でも好ましいのは3~12である。 α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは、単独でも2種以上の混合物であってもよい。

特に好ましいのは、プロピレン、1-ブテン、1-オクテンとの共重合体であるエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）ゴム、エチレン-ブテン-（非共役ジエン）ゴム、エチレン-オクテン-（非共役ジエン）ゴムである。

【0009】

エチレン対 α -オレフィンの割合は、30~95/5~70（重量％）とする。なお、「/」は「対」の意味であり、以下も同じ意味である。 α -オレフィンが60（重量％）を超えると耐候性、成形性、成形外観性が劣り、また、5（重量％）未満であるとゴム状共重合体のゴム弾性が充分でないために耐衝撃性が発現しないので、いずれも好ましくない。エチレン対 α -オレフィンの割合は、好ましくは35~90/10~65（重量％）である。

【0010】

ゴム状共重合体(I)の製造用に使用される非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ゴム状共重合体(I)中の非共役ジエンの含有量は、0~20重量％である。非共役ジエンの含有量が20重量％を超えるとゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。非共役ジエンの含有量の好ましい範囲は、0~15重量％である。

ゴム状共重合体（イ）としては、ゴム構造として、室温でゴム状の性質を示すものであれば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、或いは、これらの組み合わせの何れでもよい。

【0011】

本発明において、ゴム状共重合体（ロ）は、エチレン、1-オクテン、及び、非共役ジエンによって構成される。エチレン／1-オクテンの割合は、50～99／1～50（重量％）とする。1-オクテンが50（重量％）を越えると、耐候性、成形性、成形外観が劣り、また、1（重量％）未満であると、ゴム状共重合体のゴム弾性が充分ではないために耐衝撃性が発現しないので、いずれも好ましくない。エチレン／1-オクテンの割合は、好ましくは45～90／10～55（重量％）である。

【0012】

ゴム状共重合体（ロ）の製造用に使用される非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ゴム状共重合体（ロ）中の非共役ジエンの含有量は、0～20重量％である。非共役ジエンの含有量が20重量％を超えるとゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。非共役ジエンの含有量の好ましい範囲は、0～15重量％である。

ゴム状共重合体（ロ）としては、ゴム構造として、室温でゴム状の性質を示すものであれば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、或いは、これらの組み合わせの何れでもよい。

【0013】

上記ゴム状共重合体（イ）と（ロ）の使用割合は、（イ）、（ロ）成分中に（イ）成分が90～10重量％〔（ロ）成分10～90重量％〕、好ましくは88～12重量％〔（ロ）成分12～88重量％〕、さらに好ましくは85～15重量％〔（ロ）成分15～85重量％〕である。（イ）成分の使用割合が90重量％を越えると〔（ロ）成分が10重量％未満であると〕、外観が低下し、一方、10重量％未満では〔（ロ）成分が90重量％を越えると〕、耐衝撃性と、外観

のバランスが悪くなる。

【0014】

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、前記ゴム状共重合体(A) 5～80重量%の存在下に、ビニル系単量体95～20重量%を重合して得られるものである。ゴム状共重合体(A) が5重量%未満であると、ゴム強化ビニル系樹脂の耐衝撃性が不十分であり、ゴム状共重合体(A) が80重量%を超えると、ゴム強化ビニル系樹脂の成形品の表面硬度が低下するので、いずれも好ましくない。ゴム状共重合体(A) の量の好ましい範囲は5～60重量%であり、中でも特に好ましいのは10～40重量%である。

【0015】

本発明においてビニル系単量体としては、芳香族ビニル、(メタ) アクリル酸エステル、シアン化ビニル、不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などを挙げることができる。芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあり、好ましくはスチレンまたは α -メチルスチレンであり、特に好ましくはスチレンである。

【0016】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピレンアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピレンメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。特に、メチルメタクリレートが好ましい。

【0017】

シアン化ビニルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあり、特にアクリロニトリルが好ましい。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸、および無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物が使用可能である。

【0018】

α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、およびN-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミドや、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-芳香族マレイミドが挙げられる。上記マレイミドは、全て対応する α 、 β -不飽和ジカルボン酸をイミド化合物としてから使用してもよいし、対応する α 、 β -不飽和ジカルボン酸を共重合させた後にイミド化するという方法をとってもよい。このうち好ましいのは、N-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドである。

【0019】

これらのビニル系単量体は、2種以上を組み合わせる使用するのが好ましい。特に好ましい単量体の組み合わせの例としては、(1) スチレン-アクリロニトリル、(2) スチレン-メチルメタクリレート、(3) スチレン-アクリロニトリル-メチルメタクリレート、などが挙げられる。上記のスチレンの一部または全部を α -メチルスチレンに置換することによって、ゴム強化ビニル系樹脂の耐熱性を向上させることができる。さらに、上記の単量体の組み合わせでメチルメタクリレートを併用することによって、ゴム強化ビニル系樹脂は透明性が向上し、優れた着色性を発揮する。

【0020】

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、前記ゴム状共重合体(A)の存在下に上記のビニル系単量体を重合して製造することができる。製造方法は、従来から知られているラジカル重合法によることができ、例えば、溶液重合法、塊状重合法によることができる。また、前記のゴム状共重合体(A)が塊状である場合には、各種のホモミキサー、ホモジナイザーなどの乳化・分散機器を使用して乳化・分散させ、この乳化・分散させたゴム成分を使用して、乳化重合法、乳化・懸濁重

合法、懸濁重合法などよることができる。着色性に優れ、光沢に優れた成形品が得られる樹脂製品を得るためには溶液重合法、または塊状重合法によって製造するのが好ましく、特に好ましいのは溶液重合法である。

【0021】

以下に、本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂を、溶液重合法によって製造する例を詳細に説明する。溶液重合法では、溶剤が用いられる。溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性溶剤であり、例えばエチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロルメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。溶剤の使用量は、ゴム状共重合体(A)と全単量体の和100重量部に対し、20~200重量部の範囲で選ばれ、好ましいのは50~150重量部の範囲である。

【0022】

重合温度は重合開始剤の使用の有無、使用する場合にはその種類、使用量などにより変わるが、80~140℃の範囲とするのが好ましい。重合温度が80℃未満では、重合後半になると重合系の粘度が高くなり、安定な運転が困難であり、また、重合温度が140℃を超えると、熱による重合反応に起因する低分子量成分が増すので、いずれも好ましくない。上記温度範囲の中では85~130℃が好ましく、特に好ましいのは90~120℃である。

【0023】

上記の重合に際しては、重合開始剤、連鎖移動剤、酸化安定剤などを添加したり混合することができる。添加できる重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物類が挙げられ、添加できる連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン類、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。また、混合できるフェノール系やリン系の酸化安定剤、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミン系の光安定剤、ステアリルアルコールやエチレンビスステアロアミドなどの滑剤などの他の添加剤を、混合することができる。

【0024】

ゴム強化ビニル系樹脂を溶液重合法によって製造する際には、バッチ式、連続式のいずれであってもよい。また、反応系が実質的に均一となるような混合状態を保持する方式は、特に限定されるものではない。通常は、リボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリー型攪拌翼、錨型攪拌翼などによる攪拌混合方式、または反応系の外部に設けられたポンプなどによる循環混合方式などが採用され、これらを組み合わせた方式であってもよい。

【0025】

次に、重合反応により得られる反応物から、溶剤、未反応単量体などを脱揮発させて共重合体を回収する方法としては、水中へ懸濁分散させてスチームストリップングする方法、共重合体溶液を予熱し、減圧下フラッシングする方法、または直接ベント付き押し出し機で脱溶する方法など、採用した重合方法に応じて最適な方法を選ぶことができる。

【0026】

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、使用目的に応じて、他の熱可塑性樹脂とブレンドし、または熔融混練して、ゴム強化ビニル系樹脂組成物とすることが可能である。ブレンドできる他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、BR、NBR、SBR、S-B-Sブロック共重合体、水素添加S-B-S、ポリスチレン、HIPS、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、N-シクロヘキシルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、N-フェニルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、MBS樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、S-I-Sブロック共重合体、ポリイミド、PPS、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、PPE樹脂などが挙げられる。

【0027】

上に例示した他の熱可塑性樹脂は、1種でも2種類以上の混合物であってもよい。上に例示した他の熱可塑性樹脂の中でも好ましいのは、スチレン-アクリロ

ニトリル共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、N-シクロヘキシルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、N-フェニルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、MBS樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミド系エラストマーなどである。

【0028】

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする際の比率は、ゴム強化ビニル系樹脂組成物中のゴム状共重合体(A)の含有量(以下、ゴム含有量という)は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、耐衝撃性、成形性や透明性を満足するために、5～70重量%の範囲となるように選ぶことができる。ゴム強化ビニル系樹脂組成物中のゴム含有量が5重量%未満であると、耐衝撃性の不十分であり、また70重量%を超えると表面硬度が低下し、いずれも好ましくない。ゴム含有量の好ましい範囲は10～65重量%であり、特に好ましい範囲は10～40重量%である。

【0029】

ゴム強化ビニル系樹脂組成物を得る方法は、本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂の形態、他の熱可塑性樹脂の形態に応じて適宜選ぶことができる。例えば、ゴム強化ビニル系樹脂が溶液である場合は、溶液状またはラテックス状の他の熱可塑性樹脂を混合する方法が好適であり、その他、ラテックス状-ラテックス状、粉体状-粉体状、粉体状-ペレット状、ペレット状-ペレット状などの形態で、混合、ドライブレンドまたは熔融混練することができる。熔融混練する際には、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール、押出機などを使用する方法によることができ、特に、押出機を用いる混練方法が好適である。

【0030】

本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびゴム強化ビニル系樹脂組成物には、ヒンダードフェノール系、リン系および硫黄系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、充填材、発泡剤など通常用いられる各種の樹脂添加剤を、添加・配合することができる。

【0031】

本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびゴム強化ビニル系樹脂組成物は、従来か

ら知られている各種成形法によって、自動車の部品、OA機器のハウジング、テレビジョンの前面枠、各種家庭電気製品の部品など、目的の製品とすることができる。成形法としては、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などがあるが、中でも射出成形法によるのが、目的とする製品の生産性が高く有効である。射出成形法によって製品を製造する際の条件としては、射出成形機のシリンダー温度を通常180～280℃、好ましくは200～240℃に、金型温度を40～100℃、好ましくは50～80℃として成形される。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下に記載した例に制限されるものではない。なお、以下に記載の例において、文中の「部」「%」は全て「重量部」「重量%」を意味するものであり、各種物性試験は下記の要領に従って測定した。

【0033】

(1) エチレン- α -オレフィン共重合体中のエチレン含量:

エチレン- α -オレフィン共重合体を、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを用いて、エチレン/ α -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外分析の結果との関係を示す検量線を作成した。この検量線をもとに、各実施例で得られるエチレン- α -オレフィン共重合体の組成を求めた。

(2) ムーニー粘度 (ML1+4@125℃) :

JIS K6300に準拠して測定した。

【0034】

(3) MFR :

温度220℃、荷重10kgの条件下で測定したメルトフローレート (g/10min) である。

(4) アイゾット衝撃強度:

1/4インチ×1/2インチ、ノッチ付きの試験片につき、ASTM D256に準拠して測定した。単位は、[kgf・cm/cm] である。

【0035】

(5) フローマーク:

型締め圧力 120 t o n の射出成形機を用い、成形温度を 220℃とし、肉厚 2.5 mm、縦横の長さ各々 150×150 mm の平板を成形し、平板の表面へのフローマークの発生状況を目視観察して判定した。観察結果は、フローマークが認められないものを「○」、全面に認められるものを「×」、両者の中間のものを「△」として表示した。

【0036】

(6) 表面光沢:

A S T M D 5 2 3 ($\theta = 45^\circ$) に準拠して測定した。単位は、[%] である。

(7) H D T ;

熱変形温度

A S T M. D 6 4 8 に準じて測定した。

(1/2" . 18.6 kg/cm²)

単位は [℃] である。

(8) 落錘衝撃強度:

高速衝撃試験機サーボパルス E H F - 2 H - 2 0 L (島津製作所社製) を用いて、長さ 80 mm、幅 55 mm、厚さ 2.5 mm の試験片の破壊エネルギーを測定した。測定条件は、試験片受け台径 43 mm ϕ 、打撃棒先端 12.7 mm R、打撃速度 6.7 m/s である。単位は k g f · c m である。

測定温度は、23℃と、-30℃として測定した。

【0037】

(9) 着色性:

ゴム強化ビニル系樹脂を下記配合処方で配合し、押出機を通じて、着色ペレットを得た。これをさらに成形して、色調評価プレートを得、彩度を目視で判定した。

着色配合:

樹脂 100 部;

シアニンプルー 1.0 部;

ステアリン酸カルシウム 0.3部;

判定基準:

○ 鮮明である。

△ ○と×の間

× 鮮明さが不足

【0038】

(10) ウエルド部の外観性、ウエルド部の色分かれ:

上記着色性評価に使用した着色ペレットを用いて、樹脂溶融接合部を生じる下記の成形品を、射出成形機を用いて、成形温度240℃、金型温度50℃、成形サイクルタイム60秒、ゲート1点の条件で成形した。

成形品; 中央部に直径1.5cmの穴のある厚さ±0.2cm、幅15cmの正形成品。穴のゲート反対側の面に樹脂溶融接合部が生じる。

この溶融接合部について、下記判定基準に従って目視で評価した。

(a) ウエルド部の外観性:

○; ウエルドライン (樹脂溶融接合部) がほとんど認められない。

△; ウエルドラインが少し認められる。

×; ウエルドラインが明確に認められる。

(b) 色分かれ (樹脂溶融接合部で分けられた左右それぞれの部分の色が異なって見える現象):

○; ほとんど色分かれが認められない。

△; 色分かれが少し認められる。

×; 色分かれが目立つ。

【0039】

[実施例1]:

リボン型攪拌翼、助剤連続添加装置、温度計を装備した容積20リットルのステンレス製オートクレーブに、表1に示すゴム状共重合体(a-1)を10部、同じく表1に示すゴム状共重合体(a-4)を10部、スチレン56部、アクリロニトリル24部、トルエン100部を仕込み、内温を75℃に昇温して、オートクレーブ内容物を1時間攪拌して均一溶液とした。その後t-ブチルパーオキ

シイソプロピルカーボネート 0.45 部を添加し、内温をさらに昇温し、100℃に達した後はこの温度に保持しながら、攪拌回転数 100 rpm として重合反応を行った。重合反応開始してから 4 時間目から、内温を 120℃に昇温し、この温度に保持しながらさらに 2 時間反応を行って終了した。内温を 100℃まで冷却した後、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオネート 0.2 部と、シリコンオイル 0.02 部添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し、40 mmφ ベント付押出機でシリンダー温度を 220℃、真空度を 700 mmHg として、揮発分を実質的に脱揮させ、ゴム強化ビニル系樹脂をペレット化した。得られたペレットにつき、各種物性を評価した結果を、表 2 に示す。

【0040】

[実施例 2～6, 比較例 1～8] :

実施例 1 に記載の例において、ゴム状共重合体の種類、量をかえた他は、実施例 1 におけると同様の手順でゴム強化ビニル系樹脂を得た。得られたペレットにつき、各種物性を評価した結果を、実施例に関して表 2 に、比較例に関して表 3 に、それぞれ示す。

【0041】

[実施例 7, 8] :

実施例 7 は、実施例 1 に記載の例で得たゴム強化ビニル系樹脂 70% に、スチレン/アクリロニトリル=74/26、 $[\eta] = 0.30$ の AS 樹脂 30% を配合して得られたペレットである。

実施例 8 は、実施例 6 に記載の例で得たゴム強化ビニル系樹脂 70% に、スチレン/アクリロニトリル=74/26、 $[\eta] = 0.30$ の AS 樹脂 30% を配合して得られたペレットである。

実施例 7 と 8 の各ペレットにつき、各種物性を評価した。評価結果を、表 4 に示す。

【0042】

ゴム状重合体の種類:

ゴム強化ビニル系樹脂の製造に使用するゴム状共重合体として、表 1 に示すゴ

ム状共重合体を用いた。

【0043】

【表1】

ゴム状共重合体の構成組成と特性

ゴム状共重合体	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5
<構成組成(%)>					
エチレン	50	50	76	82	76
プロピレン	45	45			
ジシクロペンタジエン	5				
5-エチレデン-2-ノルボルネン		5			
1-オクテン			24	18	24
<物性>					
ムーニー粘度	23	25	23	2	8

(注) a-1: チーグラ触媒

a-2, 3, 4, 5: メタロセン触媒

【0044】

【表 2】

ゴム強化ビニル系 樹脂	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
<重合処方>						
ゴム状共重合体a-1	10			10		
ゴム状共重合体a-2		10			10	
ゴム状共重合体a-3			10			10
ゴム状共重合体a-4	10	10	10			
ゴム状共重合体a-5				10	10	10
スチレン	56	56	56	56	56	56
アクリロニトリル	24	24	24	24	24	24
<物性>						
MFR (g/10min)	17	16	16	13	15	14
HDT (°C)	86	86	88	87	86	87
Izod-imp (kgf·cm/cm)	15	17	11	24	26	15
光沢度 (%)	98	96	99	96	95	97
落錘衝撃強度(kgf·cm) 23°C	230	240	215	345	360	340
落錘衝撃強度(kgf·cm) -30°C	185	190	160	300	335	320
フローマーク	○	○	○	○	○	○
ウエルド部色分かれ	○	○	○	○	○	○
ウエルド外観性	○	○	○	○	○	○
着色性	○	○	○	○	○	○

【0045】

【表3】

ゴム強化ビニル 系樹脂	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
<重合処方>								
ゴム状共重合体 a-1	20					10	10	
ゴム状共重合体 a-2		20				10		
ゴム状共重合体 a-3			20				10	
ゴム状共重合体 a-4				20				10
ゴム状共重合体 a-5					20			10
スチレン	56	56	56	56	56	56	56	56
アクリロニトリル	24	24	24	24	24	24	24	24
<物性>								
MFR (g/10 min)	11	9	10	23	15	10	10	21
HDT (°C)	86	86	87	89	88	86	87	88
Izod-imp (kg f·cm/cm)	56	64	41	2	8	62	48	6
光沢度 (%)	84	82	93	99	97	86	87	88
落錘衝撃強度(k gf·cm) 23°C	360	380	345	15	320	355	350	195
落錘衝撃強度(k gf·cm) -3	300	330	275	5	300	305	295	20
フローマーク	×	×	△	△	△	×	△	△
ウエルド部色分 かれ	△	△	△	×	×	△	△	×
ウエルド外観性	△	△	×	×	×	△	×	×
着色性	×	×	○	○	○	×	×	△

【0046】

【表 4】

ゴム強化ビニル系樹脂組成物	実施例7	実施例8
<処方>		
実施例1のゴム強化ビニル系樹脂 (部)	70	
実施例6のゴム強化ビニル系樹脂 (部)		70
AS樹脂 (部)	30	30
<物性>		
MFR (g/10min)	20	18
HDT (°C)	88	89
Izod-imp (kgf·cm/cm)	16	17
光沢度 (%)	99	99
落錘衝撃強度(kgf·cm) 23°C	190	280
落錘衝撃強度(kgf·cm) -30°C	155	250
フローマーク	○	○
ウエルド部色分かれ	○	○
ウエルド外観性	○	○
着色性	○	○

【0047】

(1) 実施例1～6は、ゴム強化ビニル系樹脂のゴム状共重合体に、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125°C) が15以上のエチレン- α -オレフィン系ゴムと、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125°C) が15未満のエチレン-オクテンゴムを使用した本発明の範囲内のゴム強化ビニル系樹脂であり、フローマーク、ウエルド部色分かれ、ウエルド外観、着色性等、成形品の外観に優れ、流動性、耐衝撃性にも優れている。

(2) 実施例7、8は、それぞれ、実施例1、6のゴム強化ビニル系樹脂に他の熱可塑性樹脂を配合したゴム強化ビニル系樹脂組成物であり、元のゴム強化ビニル系樹脂と同様、流動性、耐衝撃性、成形品の外観などに優れている。

【0048】

(3) 比較例1～3は、(ロ)成分を用いない本発明の範囲外の例であり、流動性、成形品の外観などが劣る。

(4) また、比較例 4～5 は、(イ) 成分を用いない本発明の範囲外の例であり、耐衝撃性、成形品の外観などが劣る。

(5) 比較例 6、7 は、ゴム状共重合体として、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が 15 以上のエチレン- α -オレフィン系ゴムどうしを組み合わせ使用した本発明の範囲外の例であり、流動性、成形品の外観などが劣る。

(6) 比較例 8 は、ゴム状共重合体として、ムーニー粘度 (ML1+4 @ 125℃) が 15 未満のエチレン-オクテンゴムどうしを組み合わせ使用した本発明の範囲外の例であり、耐衝撃性、成形品の外観などが劣る。

【0049】

【発明の効果】

本発明は、ムーニー粘度が異なる 2 種類の特定のエチレン- α -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物であり、成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温での耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られる。したがって、その産業上の利用価値は極めて大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温での耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られるゴム強化ビニル系樹脂、製造方法、ゴム強化ビニル系樹脂を提供する。

【解決手段】 ムーニー粘度が15以上のエチレン- α -オレフィン系ゴム10～90wt%とムーニー粘度が15未満のエチレン-オクテン系ゴム90～10wt%から成るゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396021575]

1. 変更年月日

1996年 9月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋一丁目18番1号

氏 名

テクノポリマー株式会社